

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-162641
(43)Date of publication of application : 18.06.1999

(51)Int.CI. H05B 33/14
H01S 3/16

(21)Application number : 09-325737 (71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

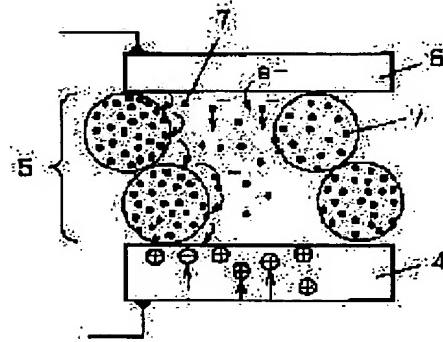
(22)Date of filing : 27.11.1997 (72)Inventor : KISHIMOTO YOSHIO

(54) ELECTROLUMINESCENT DEVICE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a new electroluminescent device with lower electric field strength and excellent luminous brightness by composing an element of a new principle.

SOLUTION: In this electroluminescent device, a π electron conjugate molecule 7 which has a fluorescent segment and can accept both an electron and a positive hole is vaporized, or/and an ultra fine particle containing the molecule is floated, to stay between a pair of electrodes comprising a transparent electrode 4 and a thin cold cathode 6 in a sealed container, the π electron conjugate molecule 7 is charged through discharging between both electrodes 4, 6 under an electric field, and is made to emit fluorescent light by recombination of the charges of the π electron conjugate molecule. Thereby, a new electroluminescent device with lower electric field strength and excellent luminous brightness can be obtained. Devices with various structures to emit a laser beam are included in this electroluminescent device.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 17.11.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

(51)Int.C1.⁶H 05 B 33/14
H 01 S 3/16

識別記号

F I

H 05 B 33/14
H 01 S 3/16

A

審査請求 未請求 請求項の数8

O L

(全8頁)

(21)出願番号

特願平9-325737

(22)出願日

平成9年(1997)11月27日

(71)出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72)発明者 岸本 良雄

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

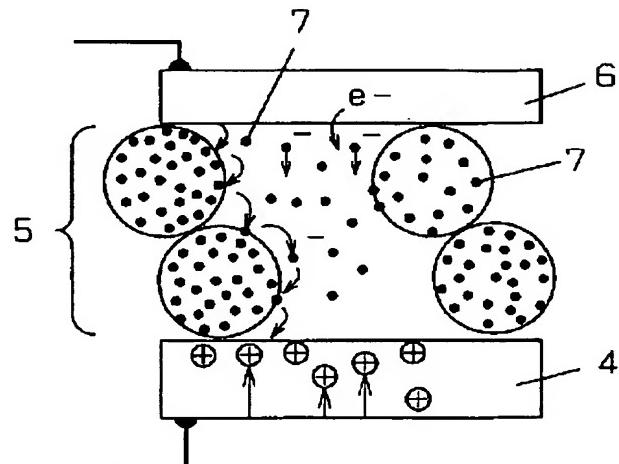
(74)代理人 弁理士 滝本 智之 (外1名)

(54)【発明の名称】電場発光デバイス

(57)【要約】

【課題】 新たな原理の素子を構成することにより電界強度がより低く発光輝度が優れる新規な電場発光デバイスを提供することを目的とする。

【解決手段】 封止された容器内の、透明陽極3と薄膜冷陰極6よりなる一対の電極間に、蛍光性セグメントを有し電子及び正孔の両方の受容可能なパイ電子共役分子7を気化、または／およびその分子を含有する超微粒子を浮遊させて存在させ、電界下で前記両電極間の放電を介してパイ電子共役分子7を帯電させ、パイ電子共役分子7の電荷の再結合により蛍光発光させてなる電場発光デバイスより構成され、電界強度がより低く発光輝度が優れる新規な電場発光デバイスが得られる。本発明の電場発光デバイスには、レーザー光を発光するデバイスも含まれる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】封止された容器内の、透明陽極と薄膜冷陰極よりなる一对の電極間に、少なくとも一つの放電可能な空隙を有する層を形成してなり、電界下で生じる放電により、前記放電可能な空隙を有する層内の蛍光発光性のパイ電子共役分子を励起、蛍光発光させてなることを特徴とする電場発光デバイス。

【請求項 2】蛍光発光性のパイ電子共役分子が、昇華性芳香族分子である請求項 1 記載の電場発光デバイス。

【請求項 3】蛍光発光性のパイ電子共役分子が、蛍光性セグメントを有し電子及び正孔の両方の受容可能なパイ電子共役分子であり、それを気化、または／およびその分子を含有する超微粒子を浮遊させて存在させ、電界下で前記両電極間の放電を介して前記パイ電子共役分子を帯電させ、前記パイ電子共役分子の電荷の再結合により蛍光発光させてなる請求項 1 または 2 記載の電場発光デバイス。

【請求項 4】少なくとも一つの放電可能な空隙を有する層が、蛍光性セグメントを有し電子及び正孔の両方の受容可能なパイ電子共役分子を少なくとも孔表面に含有してなる、連続した空隙を有する多孔質な発光層を形成してなる請求項 3 記載の電場発光デバイス。

【請求項 5】多孔質な発光層が、蛍光発光性のパイ電子共役分子を少なくとも表面に含有した粒子の群より構成されてなる請求項 4 記載の電場発光デバイス。

【請求項 6】多孔質な発光層が、蛍光発光性のパイ電子共役分子を少なくとも表面に含有してなる内部の透明な粒子群より構成され、前記内部の透明な粒子による光閉じ込め効果によりレーザ発光させてなる請求項 4 記載の電場発光デバイス。

【請求項 7】半透明反射膜を有する透明基板上に前記透明陽極を形成し、さらに全反射性の薄膜冷陰極を形成して基板一陰極間に微小共振構造を形成し、電界下で放電を介して前記蛍光発光性のパイ電子共役分子を励起し、レーザ発光させてなる請求項 3 記載の電場発光デバイス。

【請求項 8】封止された容器内のガス圧を調整してなる請求項 1 記載の電場発光デバイス。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、発光ディスプレイ、発光ダイオードおよび面発光光源などに用いられる電場発光デバイスに関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、電場発光デバイス (EL) よりなるディスプレイパネルは、一对の電極間に蛍光発光層を形成して構成され、視認性が高く表示能力に優れ、高速応答も可能という特徴を持っている。有機材料による注入形電場発光デバイスとして、次のような引例が開示されている。

10 【0003】特開昭 57-51781 号公報は、有機発光体 (ゲスト) と結合剤 (ホスト) を有し、発光体と陽極間にポルフィリン層を配置した EL セルを開示している。また、特開昭 63-264692 号公報は、ホールと電子の両方を注入できるホスト物質と、蛍光物質 (ゲスト) とからなる厚さ 1 μm 以下の電場発光デバイスを開示している。

【0004】また、特開平 2-15595 号公報は、アルカリ金属以外の複数の金属よりなる仕事関数 4 eV 未満のカソードを有する電界発光デバイスの構成を開示している。この注入形電場発光デバイスの電子注入電極としては、仕事関数の小さい Mg-Ag、Ca、Ag、Li-Al、Li-Ag、および Al などの金属薄膜電極が、例えば特開昭 60-165771 号公報や特開平 5-121172 号公報などにも開示され、蒸着によって電極が形成されている。

20 【0005】これらの公開発明に關係する具体的な研究報告としては、アプライド・フィジックス・レターズ、第 51 卷、913 頁、1987 年 (Applied Physics Letters, 51, 1987, p. 913.) があり、この報告で C. W. Tang らは有機発光層及び電荷輸送層を積層した構造の注入形電場発光デバイスを開示している。

【0006】ここでは発光材料として高い発光効率と電子輸送を合わせ持つトリス (8-キノリノール) アルミニウム錯体 (以下 Alq と略す) を用いて、優れた注入形電場発光デバイスを得ている。

30 【0007】また、ジャーナル・オブ・アプライド・フィジックス、第 65 卷 3610 頁 1989 年 (Journal of Applied Physics, 65, 1989, p. 3610.) には、有機発光層を形成する Alq にクマリン誘導体や DCM 1 (Eastman Chemicals) 等の蛍光色素をドープした素子を作製し、色素の適切な選択により発光色が変わることを報告すると共に、発光効率も非ドープに比べ上昇することを開示している。

【0008】この研究に統いて多くの研究開発がなされ、新しい機能材料として、蛍光発光性のキレート金属錯体や電子輸送性有機分子や正孔輸送性有機分子が開発され検討されている。

40 【0009】これらの有機分子を用いた注入形電場発光デバイス、即ち有機 EL 素子は、発光層厚が 20~100 nm 程度 (40 nm 前後が多い) で正孔輸送層と併せて約 100 nm 厚で、そこに 3~15 V を印加することから、その電界強度は $3 * 10^5 \sim 1.5 * 10^6$ (V/cm) と高い。

【0010】このような高電界強度領域は、アバランシェを起こすような常伝導以上の領域で、その伝導は空間電荷制限伝導によるとも言われている。

50 【0011】また、この有機 EL の原理を用いて微小共振構造を有する有機発光素子を構成し半值幅の小さい発光スペクトルを得る例が「月刊ディスプレイ」、第 2

卷、7月号、64頁(1996年)に開示されている。

【0012】また一方、ポリマー微小球内の光閉じ込め効果を利用して微小球レーザーを開発する試みが、「化学」、第47巻、3号、156頁(1992年)や、「化学と工業」、第45巻、6号、1110頁(1992)に開示されている。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】しかし上記従来の有機分子による注入形電場発光デバイスでは、有機分子が分子性材料であり、分子間力が弱く固体バルク内で電場下で拡散や電気泳動が生じやすく、組成変動や特性変化が起こり易く、固体素子としては信頼性の高い素子を得られにくいという課題があった。

【0014】また、この有機分子による上記注入形電場発光デバイスは、素子の厚みが $1\mu\text{m}$ 以下の超薄膜領域で作られる発光ダイオードで、3~20Vの直流電圧(パルス電圧を含む)で駆動するデバイスであり、その電界強度は上記のように $10^5\sim 10^6$ と高く、伝導が不安定で安定した動作電流が得られないという課題があった。

【0015】そこで、本発明は上記課題を解決するもので、新たな原理の素子を構成することにより、電界強度がより低く発光輝度が優れる新規な電場発光デバイスを提供することを目的としている。

【0016】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成する本発明の構成は、封止された容器内の、透明陽極と薄膜冷陰極とによる一対の電極間に、少なくとも一つの放電可能な空隙を有する層を形成してなり、電界下で生じる放電により、前記放電可能な空隙を有する層内の蛍光発光性のパイ電子共役分子を励起、蛍光発光させてなる電場発光デバイスより構成される。本発明の電場発光デバイスには、後述する具体的な各種の構造のデバイスのか、レーザー光を発光するデバイスも含まれる。

【0017】これにより、電界強度がより低く発光輝度が優れる新規な電場発光デバイスが得られる。

【0018】

【発明の実施の形態】本発明(請求項1)は、封止された容器内の、透明陽極と薄膜冷陰極とによる一対の電極間に、少なくとも一つの放電可能な空隙を有する層を形成してなり、電界下で生じる放電により、前記放電可能な空隙を有する層内の蛍光発光性のパイ電子共役分子を励起、蛍光発光させてなる電場発光デバイスとしたもので、固体発光素子としてのEL素子より電界強度が小さい領域で放電を利用して蛍光分子を励起、発光させるという作用を有する。

【0019】また、本発明において電極間の電荷を運ぶ蛍光発光性のパイ電子共役分子の励起電圧は、その分子のエネルギー・ギャップ(HOMOとLUMO間のエネルギー差)に相当し、その電離電圧はイオン化電位に相当

するが、本発明に用いる蛍光発光性のパイ電子共役分子の励起電圧や電離電圧は、不活性気体のそれより小さく、低電圧でこれらの分子がイオンラジカルを形成し放電する。空隙の壁面の沿面放電により電荷が運ばれる場合は、蛍光発光性のパイ電子共役分子の固体化したエネルギー値が反映され、より励起電圧は小さくなる。

【0020】薄膜冷陰極としては、アルカリ金属やアルカリ土類金属を含む仕事関数の小さい金属薄膜が適しており、Ca、Mg、Liのいずれかを含有した金属合金薄膜で構成することが望ましい。即ちAl合金、Al-Zn合金、Ag合金、Zn合金などが用いられる。一方、上記透明陽極には、インジウム・ティン・オキサイド(ITO)薄膜がおもに用いられる。

【0021】電極間の放電可能な空隙を有する層は、厚さは $50\sim 1000\text{nm}$ が望ましい。放電のしきい値の電界強度は、固体の絶縁破壊の電界強度(10^6V/cm オーダー)より、1気圧の空気で $1.5\sim 2$ 桁低いから、このように電極間隔が大きくても放電現象を利用した本発明のデバイスでは低い電圧で駆動できる。

【0022】放電には種々のタイプの放電があるが、本発明ではおもにグロー放電やコロナ放電が起こり、その放電のしきい値電圧は、1気圧の空気中では湿度にも依存するが約 10^4V/cm である。

【0023】種々のガス中では放電のしきい値はそのガスの種類と圧力により異なり、その電界強度が放電のしきい値以上であれば放電を起こす。上記 $50\sim 1000\text{nm}$ の放電長では、 $3\sim 15\text{V}$ の印加でその電界強度は $3\times 10^3\sim 3\times 10^6\text{V/cm}$ となり、各々の条件下で種々の放電が起こる。放電長は、気化する蛍光分子の平均自由行程や駆動電圧を考慮し、輝度と発光効率が最適になるようなサイズを選ぶのがよい。

【0024】また、ペニング効果等を期待してガスを封入する場合があり、ガスとしては不活性気体や窒素など種々のガスを利用できるが、水や酸素は素子構成材料との反応性が高く劣化させるため避ける必要がある。

【0025】本発明の電場発光デバイスは、上記電極間に、上記放電可能な空隙を有する層のみを形成するのではなく、一般的の有機EL素子で用いられるような正孔輸送層や、陽極との界面のバッファー層や、ドーパント層や、電子輸送層や、電荷注入層などを一緒に設けて構成することができる。

【0026】本発明(請求項2)は、上記蛍光発光性のパイ電子共役分子を昇華性芳香族分子としたものであり、蒸発性の熱溶融性分子より融点を持たない昇華性分子の方が液体状態を経ず気化するため、素子形状に影響を与える本発明には好ましい。また、芳香族分子はパイ電子が非局在化しており電子の授受に際して分子構造が壊れず安定であるという作用を有する。

【0027】蛍光発光性のパイ電子共役分子として作用する昇華性芳香族分子としては、緻密で大きな結晶固体

を形成せず、粉体形態を形成し易い分子がむしろ適しており、本発明の多孔質な発光層に適する。

【0028】具体的には、蛍光発光性の有機金属錯体が適しており、パイ電子が分子全体に非局在化した芳香族有機分子を配位子とした金属錯体が安定性が高く望ましい。この金属錯体は電子も正孔も注入され易い性質がある。具体的には、蛍光色素やレーザー用色素など様々な構造の色素が利用できる。また、稀土類元素を中心金属とする有機錯体も利用できる。

【0029】上記有機金属錯体としては、窒素または／および硫黄含有化合物を配位子とする金属錯体が適し、この窒素含有化合物としてはおもに複数の芳香環が窒素に結合した芳香族系の第3級ポリアミンが用いられる。また、窒素含有化合物として含窒素異節環状化合物も適しており、5員環化合物としてピロール、イミダゾール、トリアゾールなどの各種誘導体（多環誘導体、置換基付与誘導体など）、6員環化合物としてピリジン、ピリミジン、トリアジンなどの各種誘導体（ナフトキノリンのような多環誘導体、置換基付与誘導体など）がある。

【0030】また、このほかにヘテロ元素を含む多くの芳香族縮合多環化合物が本発明に適しており、具体的にはカルバゾール類やキノリン類、アクリジン類、フタロシアニンなどのポルフリン誘導体、フェナントロリン誘導体、テトラチオフルバレーン類、チオフェン類、ビスマレイミド類、シアノキノン類、シアノキノジメタン類などがある。

【0031】含窒素異節環状化合物として、キノリン系、イミダゾール系、トリアゾール系、オキサジアゾール系、オキシキナゾリン系化合物などが適しているが、キノリン系金属錯体は蛍光発光性並びに電子的（レドックス的）安定性が高く、最も優れた具体的材料の一つである。本発明に用いられる上記のキノリン系化合物としては、キノリノール類のほかナフトキノリン類やキノリン錯体等がある。

【0032】イミダゾール系化合物としては、ベンツイミダゾール類やフェニル置換、ジフェニル置換、ビリル置換などの芳香族誘導体等が適している。

【0033】トリアゾール系化合物としては、同様にベンツトリアゾール類やフェニル置換、ジフェニル置換、ビリジル置換などの芳香族誘導体等が適しており、これらと類似の作用をする類似構造体にトリアジン誘導体がある。

【0034】オキサジアゾール系化合物としては、やはり同様にフェニル置換、ジフェニル置換、ビリジル置換などの芳香族誘導体等が適している。オキシキナゾリン系化合物としては、上記キノリン類と同様に多くの誘導体がある。

【0035】本発明（請求項3）は、上記蛍光発光性のパイ電子共役分子が、蛍光性セグメントを有し電子及び

正孔の両方の受容可能なパイ電子共役分子であり、それを気化、または／およびその分子を含有する超微粒子を浮遊させて存在させ、電界下で前記両電極間の放電を介して前記パイ電子共役分子を帶電させ、前記パイ電子共役分子の電荷の再結合により蛍光発光させたものであり、蛍光発光性のパイ電子共役分子として、蛍光性セグメントを有し電子及び正孔の両方の受容可能なパイ電子共役分子を用い、それを気化させるか、または／およびその分子を含有する超微粒子を浮遊させて存在させることにより、放電による電荷の移動を連続的に持続させることができ、固体発光素子としてのEL素子より電界強度が小さい領域で放電を利用して連続した均一で高効率な発光のデバイスを形成できるという作用を有する。

【0036】上記の電極間に存在する気化した蛍光分子や浮遊粒子は、電荷を帯びてイオンラジカルを形成し放電するが、本発明の放電による発光には、電極間の気化し正または負に荷電した蛍光発光性のパイ電子共役分子が逆帶電した別個の蛍光分子との間で再結合する場合と、一個の蛍光分子の最高被占軌道（HOMO）と最低空軌道（LUMO）のそれぞれに正孔と電子が入り一個の分子内で電荷が再結合を起こし蛍光発光する場合がある。

【0037】放電空間内の気化した蛍光発光性のパイ電子共役分子の励起や電離特性は、その分子のエネルギーギャップやイオン化ポテンシャルを反映して起こり、放電特性に反映される。浮遊粒子の場合にはその分子の固体化したエネルギー値が反映される。電極間の気化蛍光分子の濃度は、最も強く蛍光発光する濃度が存在するが、これは分子の種類や容器内の圧力によって様々である。

【0038】浮遊粒子を用いる場合は、少なくともその表面に蛍光発光性のパイ電子共役分子を含有してなる粒径100nm以下の超微粒子を用いて電極間にエアロゾルを形成させることにより、上記の気化分子と同様に気化粒子として存在し放電を介して蛍光発光をする。この場合には、エアロゾルの粒子が電極に衝突して電極より電荷注入を受ける場合もある。

【0039】本発明（請求項4）は、少なくとも一つの放電可能な空隙を有する層が、蛍光性セグメントを有し電子及び正孔の両方の受容可能なパイ電子共役分子を少なくとも孔表面に含有してなる、連続した空隙を有する多孔質な発光層を形成したものであり、上記のような構成の多孔質層により素子中に擬固体の放電空間が簡単に形成できるという特徴がある。

【0040】本発明は、多孔質な発光層の空隙の表面（粒子表面）を放電する沿面放電の利用も含んでいる。

【0041】本発明（請求項5）は、多孔質な発光層が、蛍光発光性のパイ電子共役分子を少なくとも表面上に含有した粒子の群より構成されたものであり、粒子間に空隙がありこの空隙で放電が起こるという作用を有す

る。この粒子としては、単結晶粒子のほか、表面を蛍光発光性の電子受容性分子で修飾した超微粒子を用いてもよい。望ましい粒径は、20～2000 nmである。この場合の多孔質な発光層の層厚は、50～10000 nmが望ましい。

【0042】この粒子として、前記バイ電子共役分子を表面層に吸着させた多孔質粒子による構成は、粒子間にも粒子内にも空隙を有し、粒子の表面積も大きくて蛍光分子が気化し易く、また放電現象も安定して起こり好ましい。

【0043】また、この吸着担持法以外にも、流動コーティングや浸漬法などの粒子表面コーティングの各種方法が可能である。

【0044】また、上記多孔質粒子として、金属酸化物または高分子による透明または白色の球状粒子を用いる構成では、これらの球状粒子は表面修飾をしやすいという作用がある。金属酸化物としては、シリカ、アルミナに代表される球状粒子がある。高分子も球状粒子の作製は容易で、粒径の揃った单分散粒子で構成することも可能で、素子特性のばらつきを抑え安定化させることができる。

【0045】また、これらの粒子に顔料を添加して着色させカラー表示の際の反射光を吸収する作用を持たせることもできる。

【0046】また、これら粒子は電極間のスペーサとしての働きもあるため、短絡防止の作用もあり短絡箇所のない素子を構成できるという特徴もある。

【0047】本発明（請求項6）は、多孔質な発光層が、蛍光発光性のバイ電子共役分子を少なくとも表面上に含有してなる内部の透明な粒子群より構成され、前記内部の透明な粒子による光閉じ込め効果によりレーザ発させたものであり、透明粒子による光閉じ込め効果によりレーザ発光させるという作用を有する。

【0048】これは多孔質な発光層が、微小球レーザ層として機能するもので、多孔質な発光層の層厚としては300～10000 nmが適しており、この層を少なくともその表面に蛍光性分子を含有する透明微粒子で構成する。この構成で、レーザー発振が得られない場合でも発光の半値幅は小さくなり单色性の高い発光が得られる。

【0049】この微小球レーザ層に用いる透明微粒子は、直径300～10000 nmの真球状の单分散粒子が適しており、单分散微粒子は粒径ばらつきを持たないため共振しやすくレーザー発振が起こり易い。また、多孔質な発光層を形成する気体媒質中にこの微小粒子は存在するため、表面の屈折率の差が大きく反射率が高く光閉じ込め効果も高い。

【0050】本発明に用いる蛍光発光性のバイ電子共役分子を少なくとも表面上に含有してなる内部の透明な粒子としては、透明粒子の全体にわたって色素を含有して

も、粒子表面のみに含有してもいずれでもよい。透明粒子の材料としては、ガラスや高分子によって、容易に真球状の单分散粒子が得られるのでこれを利用できる。

【0051】本発明（請求項7）は、半透明反射膜を有する透明基板上に前記透明陽極を形成し、さらに全反射性の薄膜冷陰極を形成して基板一陰極間に微小共振構造を形成し、電界下で放電を介して前記蛍光発光性のバイ電子共役分子を励起し、レーザ発光させたものであり、微小共振構造によりレーザ発光させるという作用を有する。

【0052】この微小共振構造は、ミラー間を300～10000 nmの厚みで構成するが、上記の従来の有機EL素子と異なり、放電形だから共振器長を従来より長くできるという特徴がある。

【0053】また、上記の透明な粒子による微小球レーザ発光層を、基板一陰極間に微小共振構造の内部と、前記微小共振構造の半透明反射膜の外側の少なくとも一方に形成した、少なくとも二種の共振構造を有する電場発光デバイスも構成できる。

【0054】この構成では、微小球レーザ発光層とミラー形の微小共振構造をこのように組み合わせることにより、変換効率の高い新規な有機レーザー素子が得られる。

【0055】すなわち、微小球レーザ発光層はミラー形の微小共振構造の内側でも外側でもいずれにも形成可能であり、マッチングのとれた複合共振構造にすることにより発光をきわめて強くすることができる。

【0056】本発明（請求項8）は、封止された容器内のガス圧を調整したものであり、発光を最適化するよう30に容器内の圧力（真空度）、すなわち電極間の空隙のガス圧を調整するという作用を有する。本発明では、容器内に適したガスを封入することも可能で、電極間の放電と気体状の蛍光発光性のバイ電子共役分子の蛍光発光をガス圧で最適化するという作用をする。封入ガスとして種々のガスの封入が可能で、発光特性は大きな影響を受ける。

【0057】以下、本発明の実施の形態について図1から図3を用いて説明する。

（実施の形態1）図1は本発明の実施の形態1に係る電場発光デバイスの構成の概略を示す図で、カバー容器1と透明基板2とで封止容器は構成され、透明基板2上に形成した透明陽極3と薄膜冷陰極6となりなる一对の電極間に、蛍光性セグメントを有し電子及び正孔の両方の受容可能なバイ電子共役分子7を少なくとも表面上に含有してなる空隙を有する多孔質な発光層5が形成されており、この空隙中にバイ電子共役分子7が気化、または／および前記分子を含有する超微粒子が浮遊しており、電界下で前記両電極間の放電を介して前記バイ電子共役分子を帶電させ、前記バイ電子共役分子の電荷の再結合により蛍光発光させるという作用を有する。

【0058】尚、4はリード線である。

(実施の形態2) 図2は本発明における多孔質な発光層5を構成する粒子の一例を示す図で、蛍光性セグメントを有し電子及び正孔の両方の受容可能なパイ電子共役分子7を含有する表面層8を有する粒子9を示す。この粒子の表面からパイ電子共役分子7が昇華し、素子動作中は放電の電荷担体となる。また、粒子の表面が沿面放電を起こす場合もある。また、粒子9が透明粒子の場合、粒子内に入射した光は、微粒子の光閉じ込め効果により微小球レーザーの作用をする。レーザー発振を起こすこともある。

【0059】(実施の形態3) 図3は本発明の電場発光デバイスの原理の概略を示す図で、透明陽極3と薄膜冷陰極6よりなる一対の電極間に、蛍光性セグメントを有し電子及び正孔の両方の受容可能なパイ電子共役分子7を少なくとも表面に含有してなる空隙を有する多孔質な発光層5を形成し、パイ電子共役分子7を電極間の空隙中に気化させるか、または/およびパイ電子共役分子7を含有する超微粒子を浮遊させて存在させ、電界下で前記両電極間の放電を介してパイ電子共役分子7を帶電させ、パイ電子共役分子7の電荷の再結合により蛍光発光させるという作用を有する。

【0060】図3の多孔質な発光層5は、蛍光発光性のパイ電子共役分子7を少なくとも表面に含有してなる粒子を堆積して形成された場合の模式図で、その多孔質な発光層内の空隙は気化した前記蛍光発光性のパイ電子共役分子7で満たされ放電と発光に寄与するという作用をする。

【0061】

【実施例】次に、本発明の具体例を説明する。

【0062】(実施例1) ITO薄膜よりなる透明陽極3を形成したガラス基板2上に、蛍光性セグメントを有し電子及び正孔の両方の注入可能なパイ電子共役分子7としてアルミニキノリウム錯体(A1q)を選び、このA1qを吸着しやすい平均粒径800nmの白色シリカ粒子9とを、バインダーを少し含む溶液中に分散し、これをキャストして厚み2500nmの多孔質な発光層5を形成した。更に、その上にリチウムを3%含むAl-Li合金よりなる260nm厚の薄膜冷陰極6を蒸着により形成した。こうして得た素子は、図3に模式的に示されるような構造であった。

【0063】こうして得られた電場発光デバイスを図1のようにカバー容器1をかぶせて減圧可能な構造にして封止した後、直流電圧を印加してその発光特性を測定したところ、常圧下で6V印加で2.4mA/cm²の電流が流れ、95cd/m²の高い輝度が得られた。この素子に直流電圧を印加して減圧圧力と発光輝度並びに電流の関係を測定したところ、減圧圧力に依存して輝度と電流が大きく変化した。

【0064】(実施例2) ITO薄膜よりなる透明陽極

3を形成したガラス基板2上に、蛍光性セグメントを有し電子及び正孔の両方の注入可能なパイ電子共役分子7としてA1qをアセトンに溶解し、流動コーティング法により平均粒径750nmの透明ポリスチレン粒子9の表面にA1qの表面被覆層を形成した。この粒子をバインダーと発泡剤とを含む溶液中に分散し、これをキャストして厚み3600nmの多孔質な発光層5を形成した。さらにその上にリチウムを3%含むAl-Li合金よりなる230nm厚の薄膜冷陰極6を蒸着により形成した。

【0065】こうして得られた電場発光デバイスを、図1のようにカバー容器1をかぶせて少し減圧して封止した後、直流電圧を印加してその発光特性を測定したところ、7.5V印加で3.6mA/cm²の電流が流れ、160cd/m²の高い輝度が得られた。

【0066】カバー容器1をかぶせていない電場発光デバイスの表面に、8Vの電圧を印加したまま絶縁性非溶媒であるn-デカンを一滴注いだところ、上記多孔質な発光層の空隙がn-デカンで満たされ放電が止まり、発光が消えた。数十秒後からn-デカンの蒸発に連れて発光が再び始まり、数分後には完全に元の状態に回復してきれいに発光した。

【0067】(実施例3) ITO薄膜よりなる透明陽極3を形成したガラス基板2上に、蛍光性セグメントを有し電子及び正孔の両方の注入可能なパイ電子共役分子7としてA1qを吸着させた平均粒径2nmの超微粒シリカ粒子9を、発泡剤とバインダーとを少し含む溶液中に分散し、これをキャストして厚み2500nmの多孔質な発光層5を形成した。さらにその上にリチウムを3%

30 含むAl-Li合金よりなる230nm厚の薄膜冷陰極6を蒸着により形成した。

【0068】こうして得られた電場発光デバイスを、図1のようにカバー容器1をかぶせて減圧下で封止した後、直流電圧を印加してその発光特性を測定したところ、動作中に上記の微粒子が飛翔し上記の厚み2500nmの多孔質な発光層5内でエアロゾルを形成して、飛翔粒子からも発光が観測された。それに発光特性は、7V印加で4.1mA/cm²の電流が流れ、180cd/m²の高い輝度が得られた。

40 【0069】(実施例4) ITO薄膜よりなる透明陽極3を形成したガラス基板2を用意し、蛍光性セグメントを有し電子及び正孔の両方の注入可能なパイ電子共役分子7としてA1qをアセトンに溶解し、流動コーティング法により粒径の揃った1100nmの単分散の真球状の透明ポリスチレン粒子の各々にA1qの表面被覆層を形成し表面修飾粒子を得た。

【0070】この粒子をバインダーを少し含む溶液中に分散し、これをキャストして厚み2700nmの多孔質な発光層を形成した。さらにその上にリチウムを3%含むAl-Li合金よりなる220nm厚の薄膜冷陰極6

を蒸着により形成した。

【0071】こうして得られた電場発光デバイスを図1のようにカバー容器1をかぶせて少し減圧して封止した後、直流電圧を印加してその発光特性を測定したところ、6V印加で $2.9\text{ mA}/\text{cm}^2$ の電流が流れ、輝度 $100\text{ cd}/\text{m}^2$ の発光が得られた。この発光スペクトルを測定したところ、スペクトルの半値幅は、比較例のスペクトルの半値幅の $1/15$ であった。これらを基にレーザー発振に向けて検討を進めた。

【0072】(実施例5)半透明反射膜を有する透明ガラス基板上にITO薄膜よりなる透明陽極3を形成し、蛍光性セグメントを有し電子及び正孔の両方の注入可能なパイ電子共役分子7としてA1qを吸着させた微小な多孔表面の平均粒径 750 nm のシリカ粒子9を、バインダーを少し含む溶液中に分散し、これを透明固体薄膜4を形成した基板上にキャストして厚み 2300 nm の多孔質な発光層5を形成した。

【0073】さらにその上にリチウムを3%含むAl-Li合金よりなる 250 nm 厚の全反射性の薄膜冷陰極6を蒸着により形成し、基板-陰極間に微小共振構造を形成した。

【0074】こうして得られた電場発光デバイスを図1のようにカバー容器1をかぶせて減圧できる構造で封止した後、直流電圧を印加してその発光特性を測定したところ、圧力に依存し8V印加で $6.4\text{ mA}/\text{cm}^2$ の電流が流れ、 $350\text{ cd}/\text{m}^2$ の輝度が得られた。

【0075】この発光スペクトルを測定したところ、スペクトルの半値幅は、比較例のスペクトルの半値幅の $1/7$ であった。これらを基にレーザー発振に向けて検討を進めた。

【0076】(比較例)蒸着装置内に、ITO透明薄膜よりなる正孔注入用透明陽極を形成したガラス基板を蒸着ターゲットとしてセットした。蒸発源の4個の各加熱ポート各々に、熱溶融性の正孔輸送性有機分子としてTPD、蛍光発光性の電子受容性有機分子としてA1q、アルミニウム金属、リチウム金属を入れてセットした。

【0077】ベルジャーを閉め、真空度を $3 \times 10^{-6}\text{ Torr}$ まで引いた後、TPDのポートに電流を流し抵抗加熱して、上記ガラス基板上に蒸着速度毎秒 0.1 nm 程度の速度で膜厚として 80 nm のTPDを蒸着した。次いで、A1qのポートに電流を流し抵抗加熱して、同じく蒸着速度毎秒 0.1 nm 程度の速度で膜厚として 50 nm のA1qを蒸着した。

【0078】さらに、薄膜冷陰極として、リチウム金属を入れた蒸発源のポートを加熱し、膜厚センサーでリチウムの蒸発速度が毎秒 0.015 nm 程度になるように調整した後、すぐA1のポートを加熱しA1を融解蒸発

させ蒸発速度を毎秒 1.5 nm にした後、すぐ同時蒸着によりリチウム含有金属合金薄膜を 140 nm の厚みで蒸着をした。

【0079】こうして得られた電場発光デバイスを図1のようにカバー容器1をかぶせて封止した後、直流電圧を印加してその発光特性を測定したところ、6V印加で $2.5\text{ mA}/\text{cm}^2$ の電流が流れ、 $55\text{ cd}/\text{m}^2$ の輝度が得られた。発光スペクトルの半値幅は約 100 nm であった。

【0080】

【発明の効果】以上のように本発明は、透明陽極と薄膜冷陰極とよりなる一対の電極間に、蛍光性セグメントを有し、電子及び正孔の両方の受容可能なパイ電子共役分子を気化、または/およびその分子を含有する超微粒子を浮遊させて存在させ、電界下で前記両電極間の放電を介して前記パイ電子共役分子を帶電させ、前記パイ電子共役分子の電荷の再結合により蛍光発光させるという新規な原理の電場発光デバイスによる特徴を持つ。本発明は、放電を利用しているため、放電空間内の輝度が均一になる上、素子欠陥も目立ちにくく自己修復も容易で長寿命となる特徴もある。

【0081】本発明によれば、従来より電界強度をより低くできるので、厚膜の構成も可能で、発光輝度が優れ長寿命の新規な電場発光デバイスが得られるという有利な効果が得られる。本発明の電場発光デバイスには、レーザー光を発光するデバイスも含まれ、面発光レーザーの構成も可能とするものである。

【0082】このように本発明は工業的価値の大なるものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施の形態1による電場発光デバイスの構成の概略を示す図

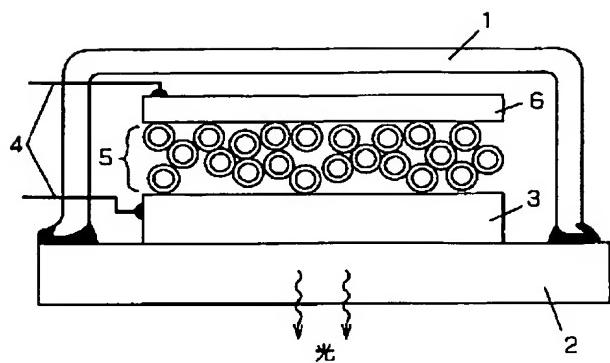
【図2】本発明の実施の形態2による多孔質な発光層を構成する粒子の一例を示す図

【図3】本発明の実施の形態3による電場発光デバイスの原理の概略を示す図

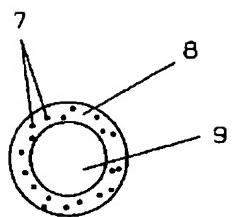
【符号の説明】

- 1 カバー容器
- 2 透明基板
- 3 透明陽極
- 4 リード線
- 5 多孔質な発光層
- 6 薄膜冷陰極
- 7 蛍光性セグメントを有するパイ電子共役分子
- 8 パイ電子共役分子を含有する表面層
- 9 粒子

【図 1】



【図 2】



【図 3】

